

Handes

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI  
(c)1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003155767 WPI Acc No: 81-16309D/10

XRAM Acc No: C81-D16309

Quartz glass prodn. by first introducing silicon tetrachloride into  
rotating tube together with oxygen and hydrogen

Index Terms: QUARTZ GLASS PRODUCE FIRST INTRODUCING SILICON TETRA CHLORIDE  
ROTATING TUBE OXYGEN@ HYDROGEN@

Patent Assignee: (NITE ) NIPPON TELEG & TELEPH

Number of Patents: 002

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
JP 55167144	A	801226	8110	(Basic)
<del>JP 84011536</del>	<del>B</del>	<del>840316</del>	<del>8415</del>	

Reference 6

Priority Data (CC No Date): JP 7975620 (790618)

Abstract (Basic): Transparent quartz glass tube having high accuracy and  
purity (water or OH radical content of less than 1 ppm) is produced by  
introducing SiCl<sub>4</sub> (200 cc/min.) into a rotating tubular pipe which  
rotates around its centre axis at 10 rpm, from a spraying nozzle  
together with O<sub>2</sub> (4l/min.) and H<sub>2</sub> (2l/min.) to accumulate in succession  
SiO<sub>2</sub> fine granules on the inner wall of the tubular pipe by flame  
hydrolysis reaction.

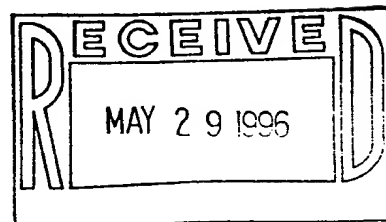
Relative posn. between the tubular pipe and the spraying nozzle is  
varied in longitudinal direction in accordance with the accumulation of  
the SiO<sub>2</sub> fine granules to form uniformly an accumulated SiO<sub>2</sub> fine  
granules layer on the entire inner wall. Layer is heated in an electric  
furnace together with the pipe at 1500 deg.C for 2 hrs. under stream of  
Cl<sub>2</sub>-bearing He gas to make the accumulated SiO<sub>2</sub> layer transparent by  
sintering. SiCl<sub>4</sub> may be introduced together with POCl<sub>3</sub> which is  
converted to P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by the oxidn. reaction.

File Segment: CPI

Derwent Class: L02; P81;

Int Pat Class: C03B-020/00; C03B-037/00; G02B-005/14

Manual Codes (CPI/A-N): L01-F02



[Ref. 6]

[25]

1. A method for preparing a quartz glass tube, comprising the steps of:

i) blowing a raw material, such as  $\text{SiCl}_4$ , which forms  $\text{SiO}_2$  through an oxidation reaction, into a refractory cylindrical pipe, which is rotated around its center axis, together with one of an oxyhydrogen flame, steam heated to a high temperature, an oxygen gas heated to a high temperature, and a plasma flame containing oxygen,

ii) depositing fine  $\text{SiO}_2$  glass particles, which are formed by the oxidation reaction in the cylindrical pipe, on an inner wall of the cylindrical pipe,

iii) moving the cylindrical pipe with respect to the blowing nozzle along the axial direction, the fine  $\text{SiO}_2$  glass particles being thereby deposited to a predetermined thickness, and

iv) heating the entire area of the cylindrical pipe in an atmosphere containing chlorine, the deposited fine  $\text{SiO}_2$  glass particles being thereby sintered and transparentized.

2. A method as defined in Claim 1 wherein an additive, which forms one of  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , and  $\text{As}_2\text{O}_3$  by an oxidation reaction, is added to the raw material, which forms  $\text{SiO}_2$ .

[26]

This invention relates to a method for preparing a high-purity quartz glass tube at a high accuracy by a gas-phase reaction.

[27]

The size of the quartz glass tube is determined by the hole diameter and the die dimensions. Therefore, a crucible must be prepared at a very high accuracy. Also, with this method, it is necessary to use the crucible and the die having the dimensions adapted to the position, at which the die is located when the fused quartz glass flows from the hole in the bottom of the crucible, or adapted to the ratio of the inner diameter to the outer diameter of the desired quartz glass tube. Since the viscosity coefficient of the quartz glass is sensitive to temperatures, the temperature must be controlled accurately.

Further, in order for bubbles to be removed from the fused glass, the glass is heated to a high temperature up to the state, in which the viscosity coefficient is low. Therefore, an additive having a low boiling temperature cannot be added.

In view of the above circumstances, the object of the present invention is to produce a high-purity, high-quality quartz glass tube containing no bubble by preparing a deposit of fine glass particles by a gas-phase reaction without any crucible being used, and thereafter transparentizing it. Another object of the present

invention is to produce a quartz glass tube having little content of OH group by carrying out dehydration treatment before the deposit of the fine glass particles is heated and transparentized. A further object of the present invention is to produce a quartz glass tube containing an additive, which could not be added in the conventional techniques.

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-11536

⑤ Int.Cl.

C 03 B 20/00  
37/00  
G 02 B 5/14

識別記号

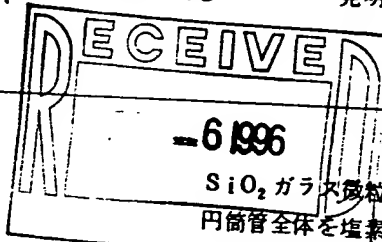
庁内整理番号

7344-4G  
6602-4G

②④公告 昭和59年(1984)3月16日

発明の数 1

(全4頁)



⑬ 石英ガラス管の作製方法

②特 願 昭54-75620

②出 願 昭54(1979)6月18日

③公 開 昭55-167144

④昭55(1980)12月26日

⑦発 明 者 枝広 隆夫

茨城県那珂郡東海村大字白方字白  
根 162 番地 日本電信電話公社茨  
城電気通信研究所内

⑦発 明 者 河内 正夫

茨城県那珂郡東海村大字白方字白  
根 162 番地 日本電信電話公社茨  
城電気通信研究所内

⑦発 明 者 須藤 昭一

茨城県那珂郡東海村大字白方字白  
根 162 番地 日本電信電話公社茨  
城電気通信研究所内

⑦発 明 者 都丸 暁

茨城県那珂郡東海村大字白方字白  
根 162 番地 日本電信電話公社茨  
城電気通信研究所内

①出 願 人 日本電信電話公社

①代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

⑥参考文献

特 開 昭49-23194 (JP, A)

特 開 昭51-50745 (JP, A)

⑦特許請求の範囲

1 中心軸の周りに回転する耐火性の円筒管内に、  
SiCl<sub>4</sub>等が酸化反応してSiO<sub>2</sub>となる原料を、  
酸水素炎または高温に加熱された水蒸気または高  
温に加熱された酸素ガスまたは酸素を含むプラズ  
マ炎のいずれかとともに吹き込み、円筒管内で酸  
化反応してできるSiO<sub>2</sub>ガラス微粒子を、該円筒  
管内の内壁上に堆積させ、ついで円筒管と吹き込  
み用ノズルを軸方向に相対的に移動させて、前記

SiO<sub>2</sub>ガラス微粒子を所定の厚さに堆積させた後、  
円筒管全体を塩素を含む雰囲気中で加熱し、堆積  
したSiO<sub>2</sub>ガラス微粒子を焼結、透明化すること  
を特徴とする石英ガラス管の作製方法。

5 2 特許請求の範囲第1項記載の石英ガラス管の  
作製方法において、前記SiO<sub>2</sub>となる原料に、酸  
化反応してGeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>,  
ZrO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のいずれかとなる添加物を加えることを  
特徴とする石英ガラス管の作製方法。

発明の詳細な説明

本発明は高精度で高純度の石英ガラス管を、気  
相反応により作製する方法に関する。

従来、石英ガラス管を作製する方法として、第  
1図に示すような方法が知られている。この方法  
は石英ガラスの原石である水晶や珪石を粉砕した  
後、グラフアイトやモリブデンなど高温度の融点  
を有するつば内で熔融して熔融された石英ガラ  
スとし、るつば底面の中心軸上に設けたダイスに  
より、流出させて石英ガラス管を得るものである。

すなわち水晶等の微粉体をつば2の中に入れ、  
電気炉3で2200℃～2500℃の高温に加熱  
して熔融させ、るつば2の底にある穴4から熔融  
された石英ガラス1を流出させる。同時にるつば  
2の中心軸上に設けたダイス5により中空の石英  
ガラス管を得る方法である。

この方法で得られる石英ガラス管はるつば材、  
ダイスと接触するので、石英ガラス管の内壁、外  
壁面上に“キズ”がつき易く、エアラインと呼ば  
れる線状の気泡が発生したり、るつば材から不純  
物を取り込まれる。

また石英ガラス管の寸法は、穴径とダイスの寸  
法により規定されるので、きわめて精度の高い  
つばを作製しなければならない。しかもこの方法  
によると、るつばの底の穴から熔融した石英ガラ  
スを流出させる時のダイスの位置、または所望の  
石英ガラス管の内径・外径比に合わせた寸法のる

つばおよびダイスを使用する必要があり、石英ガラスの粘性係数が温度に敏感であるから、高精度の温度制御が必要である。

さらに熔融ガラス中の気泡を取り除くため、粘性係数の低い状態まで高温に加熱するので、低沸点の添加剤を加えることはできない。

本発明は前述の欠点に鑑みなされたもので、るつばを用いないで、気相反応でガラス微粒子堆積体を作製した後、透明化することにより高純度でしかも気泡を含まない高品質の石英ガラス管を製造することを目的とし、さらにガラス微粒子堆積体を加熱し透明化する以前に脱水処理することにより、OH基の含有量の少ない石英ガラス管を製造すること、また従来法では困難であつた添加剤を含む石英ガラス管を作製することも目的としている。

第2図は本発明の実施例の概要図であつて、11は堆積されたガラス微粒子堆積体、12は耐火性材料からなる円筒管、13は円筒管12を支持し回転させるための支持具、14は円筒管12に取り付けられ、取りはずし可能なふた、15は原料を酸水素炎とともに供給するための吹出しノズル、16は回転を伝える回転軸である。

第3図は得られたガラス微粒子堆積体を透明化する装置の概要図であつて、21は電気炉、22は雰囲気ガスの流入口、23は余剰ガスの排出口、24は雰囲気を作るための炉心管を示す。

第4図は本発明の他の実施例の概要図であつて、41は耐火性材料からなる円筒管、42は支持具、43は回転軸、44はガラス微粒子堆積体、45は吹出しノズルである。以下実施例について本発明を詳細に説明する。

#### 実施例 1

SiCl<sub>4</sub>などの原料ガス200cc/minを、酸素4ℓ/min、水素2ℓ/minとともに第2図に示す吹出しノズル15から吹き出し、円筒管12内において火炎加水分解反応させ、SiO<sub>2</sub>微粒子を形成した。微粒子は中心軸の周りに10rpmの速度で回転している円筒管12の内壁上に順次堆積され、堆積に合わせて、円筒管12と吹出しノズル15の相対的な位置を変えると、円筒管12の内壁上に一様な厚さ30mmのガラス微粒子堆積体11が形成された。使用した円筒管12の大きさは外径100mm、内径90mm、長さ400

mmのグラフアイトで作製されている。堆積体の見かけ密度は、円筒管12内の温度によつて決定されるので、全体を加熱できるようにしてもよい。

このようにして得たガラス微粒子堆積体11は、円筒管12とともに第3図に示す電気炉21内に、炉心管24とともに設置し、電気炉21で1500℃に加熱し、2時間保持した。炉心管24内には雰囲気ガス流入口22を通して不活性ガスHeとともに塩素ガスを流した。この塩素ガスは、ガラス微粒子堆積体中に存在するOH基と置換し、ガラス微粒子堆積体からOH基を除去するために流すものであり、ガラスが焼結される以前から流すので、内部に存在するOH基も十分に置換される。余剰ガスは上方に設置してある排出口23から排出される。この結果、ガラス微粒子堆積体11は焼結し透明化され、外径40mm、内径15mm、長さ200mmの透明石英ガラス管が得られた。OH基濃度は0.1ppm程度に低下していた。

#### 実施例 2

SiCl<sub>4</sub> 200cc/min、POCl<sub>3</sub> 50cc/minの割合の原料ガスを、400℃に加熱した水蒸気4ℓ/minとともに、第4図に示す吹出しノズル45から吹き出し、円筒管41内で加水分解させてSiO<sub>2</sub>とP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の混合ガラス微粒子を形成した。ガラス微粒子は円筒管41の内壁上に堆積する。円筒管41は外径100mm、内径90mm、長さ500mmのグラフアイト製で、回転数15rpmで回転している。かつ堆積に応じて、円筒管41は70mm/hourの速度で下方に移動される。移動に伴つて、円筒管41の内壁上に順次ガラス微粒子堆積体が形成され、このようにして形成されたガラス微粒子堆積体44は、第3図に示す電気炉21を用いて1450℃の温度で加熱した結果、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が微量添加された石英ガラス管(外径40mm、内径17mm、長さ240mm)の石英ガラス管が得られた。

以上説明したように、本発明による石英ガラス管の作製方法は、気相状態の原料を用いて、石英ガラスを軟化させることなく透明化するので、高純度の石英ガラス管が得られることなどの利点がある。また多孔質状態で脱水処理を行うことにより、石英ガラス管中に含まれる水分またはOH基を、容易に1ppm以下にすることができる利点がある。

5

6

OH 基含有量を減少させるための脱水処理剤としては、以上の実施例で用いた塩素 ( $\text{Cl}_2$ ) ガスのほか、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  等のガスを用いることも可能である。

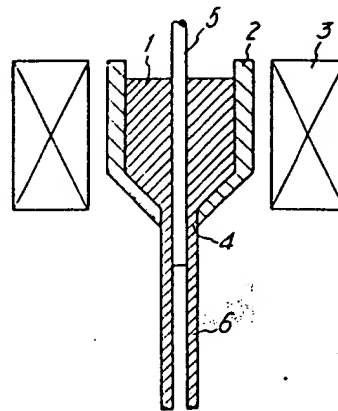
#### 図面の簡単な説明

第1図は従来の石英ガラス管の作製法を示す概要図、第2図は本発明の一実施例の概要図、第3図は本発明により得られるガラス微粒子堆積体を透明化する装置の概要図、第4図は本発明の他の実施例の概要図である。

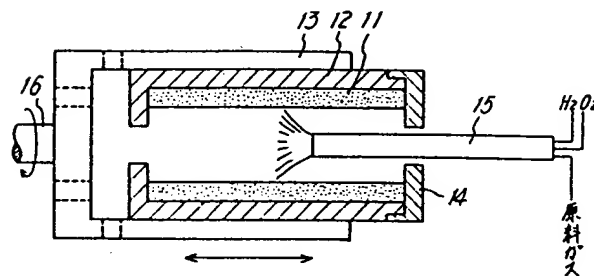
1……溶融された石英ガラス、2……るつば、3……電気炉、4……穴、5……ダイス、6……石英ガラス管、11……ガラス微粒子堆積体、12……円筒管、13……支持具、14……ふた、15……吹出しノズル、16……回転軸、21……電気炉、22……雰囲気ガス流入入口、23……排出口、24……炉心管、41……円筒管、42……支持具、43……回転軸、44……ガラス微粒子堆積体、45……吹出しノズル。

10

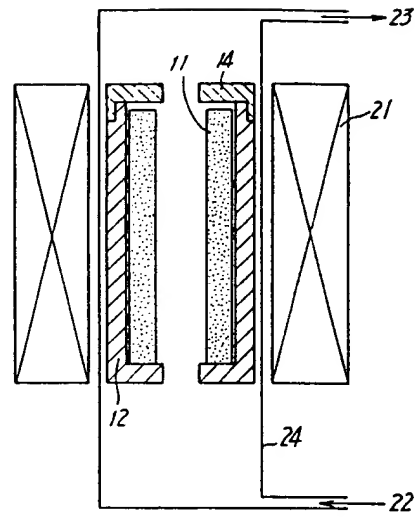
第1図



第2図



第3図



第4図

